

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 988.081

N° 1.410.518

Classification internationale

C 23 b

**Procédé pour déposer un revêtement métallique sur un métal actif et produits obtenus.**

Société dite : M & T CHEMICALS INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 14 septembre 1964, à 16^h 27^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 août 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 37 de 1965.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 20 janvier 1964, sous le n° 338.607, aux noms de MM. Lawrence P. GOWMAN et Jan C. JONGKING.)

La présente invention est relative au revêtement de métaux de base actifs. Plus particulièrement, elle concerne un procédé de revêtement de métaux tels que l'aluminium.

Comme il est bien connu des spécialistes, on a procédé à de nombreuses tentatives pour déposer électrolytiquement sur des métaux de base tels que l'aluminium, le magnésium, le zinc, le titane, le plomb et les alliages de ceux-ci, d'autres métaux comprenant l'étain, le cuivre, le nickel, le chrome, etc., de manière à permettre la réalisation d'un produit métallique possédant les avantages du métal de base actif associés à ceux du revêtement. Aucune de ces tentatives antérieures n'a été tout à fait couronnée de succès et, en conséquence, on utilise souvent des métaux de bases actifs tels que l'aluminium, par exemple, sans aucun traitement superficiel ou, couramment, après anodisation.

Selon certains de ses aspects, le procédé selon l'invention pour le dépôt d'un métal de revêtement sur la surface d'un métal de base actif consiste à mettre ledit métal de base actif en contact avec un bain activant contenant un sel soluble d'un métal de revêtement qui est plus noble que ledit métal de base, à maintenir le métal de base et le bain en contact ce qui a pour effet d'activer ledit métal de base, à retirer du bain le métal de base portant une surface activée; à immerger le métal de base, portant ladite surface activée, dans un bain d'attaque contenant (a) le métal de revêtement à une concentration sensiblement identique à sa concentration dans ledit bain activant, et (b) un métal de revêtement auxiliaire, et à procéder, à partir dudit bain d'attaque, au dépôt électrolytique d'un revêtement contenant ledit métal de revêtement et ledit métal de revêtement auxiliaire.

Le métal de base actif qui peut être traité par mise en œuvre de l'invention peut être choisi parmi

les métaux ayant un potentiel d'électrode positif (tel qu'exposé à la page 1740 de l'édition 44 du « Handbook of Chemistry and Physics ») inférieur à 2,37 volts environ et comprenant le magnésium, l'aluminium, le beryllium, l'uranium, le manganèse, le titane, le tellure, le zinc, le chrome, le fer, le cadmium, l'indium, le thalium, le cobalt, le nickel, le molybdène, l'étain, le plomb, etc. La présente invention est particulièrement utilisable pour le revêtement de l'aluminium et du magnésium, soit sous forme pure, soit sous forme d'alliage. Comme autres alliages sur lesquels un revêtement peut être déposé, on citera les alliages étain-plomb, zinc-étain, zinc-cuivre, cuivre-étain, zinc-nickel, etc.

C'est une caractéristique particulière de la présente invention qu'elle peut être utilisée pour former des revêtements sur des métaux de base tels que l'aluminium, par exemple, y compris des alliages d'aluminium très divers. Parmi ces alliages d'aluminium, on citera ceux contenant diverses proportions d'autres métaux parmi lesquels le cuivre, le chrome, le zinc, le nickel, le magnésium, le silicium et le manganèse. On peut, comme exemple d'alliage d'aluminium typique, citer l'alliage vendu sous le nom commercial d'alliage d'aluminium n° 1100 qui peut contenir 99 + % d'aluminium.

Comme deuxième alliage d'aluminium typique, on peut citer celui connu sous le nom commercial d'alliage d'aluminium n° 5052 et ayant la composition suivante :

	%
Aluminium	97,25
Magnésium	2,5
Chrome.....	0,25

Voici encore des exemples typiques d'autres alliages d'aluminium :

N° 356	%
Aluminium	92,7
Silicium.....	7,0
Magnésium'.....	0,3

N° 2024	%
Aluminium	92,05
Magnésium	1,5
Chrome.....	0,1
Cuivre.....	4,5
Fer	0,5
Silicium.....	0,5
Manganèse.....	0,6
Zinc.....	0,25

N° 360	%
Aluminium	90,00
Silicium.....	9,5
Magnésium.....	0,5

Lors de la mise en œuvre de la présente invention, le métal de base actif à traiter, typiquement l'aluminium, a de préférence été nettoyé. Par exemple, le nettoyage peut avoir consisté à placer le métal de base, de l'aluminium métallique par exemple, dans une installation de dégraissage à la vapeur, utilisant typiquement le trichloréthylène. Le métal a, de préférence, été ensuite nettoyé dans un agent de nettoyage alcalin, typiquement par immersion dans une solution aqueuse à 1-5 %, à 3 % par exemple, d'hydroxyde de sodium, d'orthophosphate de sodium, de carbonate de sodium, etc., ou de mélanges de ces composés.

Le métal peut être nettoyé ensuite avec un acide. Typiquement, on peut procéder à cette opération en plongeant le métal dans une solution contenant de préférence au moins un acide choisi parmi l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique. De préférence, la solution contient de 5 à 50 %, 20 % par exemple, en poids, de l'acide. La solution préférée contient 20 % de HNO_3 . Lorsque le métal de base actif forme des sels insolubles avec les acides les plus courants, la solution d'acide peut contenir des acides qui ne forment pas de sels insolubles, par exemple,

on peut utiliser l'acide fluoborique lorsque le métal est le plomb. Le métal peut être maintenu dans l'acide pendant 10 à 120 secondes, pendant 30 secondes par exemple.

De préférence, après trempage dans l'acide, le métal est rincé dans l'eau, de manière à éliminer l'acide pouvant rester à sa surface. Typiquement, on peut procéder au rinçage par trempage dans une masse d'eau pendant une période de 5 secondes à 3 minutes, pendant 1 minute par exemple.

Lors de la mise en œuvre de la présente invention, le métal de base actif peut être activé par mise en contact avec un bain activant contenant un sel soluble d'un métal de revêtement qui est plus noble que l'édit métal de base. Les métaux, dans la série électromotrice, qui sont situés au-dessous du métal de base actif à recouvrir peuvent, pour les buts visés par la présente invention, être considérés comme métaux plus nobles. Typiquement, par exemple, à titre d'illustration de métaux de base actifs et de métaux de revêtement, on peut citer la liste telle qu'indiquée au tableau I.

TABLEAU I

Métal de base	Métal de revêtement
Magnésium	Étain
"	Cuivre
"	Zinc
"	Cadmium
Aluminium	Étain
"	Cuivre
"	Zinc
"	Nickel
Zinc	Cuivre
"	Étain
"	Nickel
"	Argent
Plomb.....	Étain
"	Cuivre
"	Argent

Typiquement, le métal de revêtement peut être présent dans le bain activant sous la forme d'un sel soluble, y compris, par exemple, sous la forme de stannates tels que le stannate de sodium; de cyanures tels que le cyanure de cuivre, le cyanure de cadmium, le cyanure de zinc et le cyanure d'argent; de zincates tels que le zincate de sodium; de sulfates tels que le sulfate de nickel; de nitrates tels que le nitrate d'argent; etc. Le bain activant peut être un bain alcalin, par exemple un bain au cyanure de

c cuivre ou un bain acide comme, par exemple, un bain au chlorure stanneux.

Lorsque le métal de base actif à traiter par le procédé selon l'invention est de l'aluminium ou du zinc, à recouvrir d'un dépôt de cuivre-étain, l'aluminium ou le zinc métalliques peuvent être activés par contact avec une solution de stannate de sodium ou de stannate de potassium. De préférence, on procède à la mise en contact en immergeant l'aluminium ou le zinc métallique nettoyés dans une solution de stannate de potassium ayant une teneur en étain de 10 à 70 g/litre, de 40 g/litre par exemple. On peut procéder à l'immersion pendant 5 à 300 secondes, pendant 30 secondes par exemple. De préférence, on maintient la solution à 15-55 °C, à 32 °C par exemple, au cours de la mise en contact avec le métal.

Les bains activants au stannate utilisables selon l'invention peuvent contenir de l'hydroxyde libre, typiquement de l'hydroxyde de potassium, en une quantité de 0 à 3,5 g/litre et, de préférence, de 1,5 g/litre, exprimée en équivalent d'hydroxyde de potassium.

La solution activante au stannate peut contenir de 0 à 25 g/litre, 10 g/litre par exemple, d'agent d'addition. Typiquement, ces agents d'addition peuvent être des acides polyhydroxy carboxyliques (y compris les sels de ceux-ci) ou des versènes. Comme exemples typiques d'acides polyhydroxyliques, on peut citer l'acide gluconique, l'acide glucoheptanoïque (c'est-à-dire heptogluconique), l'acide saccharique, etc. Comme exemples typiques de versènes on peut citer l'acide éthylène diamine tétracétique, la N,N-bis(hydroxyéthyl) glycine, etc. Il est préférable d'utiliser ces additifs lorsque le métal à revêtir est un alliage d'aluminium contenant du magnésium tel que l'alliage n° 2024 par exemple. L'additif préféré, utilisé le cas échéant, est l'acide gluconique (sous forme de gluconate de sodium) et il est préférable d'utiliser cet additif lorsqu'on veut former un dépôt sur, par exemple, l'alliage d'aluminium n° 2024.

Au cours de l'immersion dans le bain activant (au stannate, par exemple), la surface du métal peut devenir activée. Après activation du métal de base par mise en contact avec le bain activant pendant un temps pouvant être de 5 à 120 secondes, on peut le retirer du bain activant et le faire passer dans un bain d'attaque électrolytique contenant (a) des ions du métal de revêtement en sensiblement la même concentration que dans ledit bain activant et (b) des ions d'un métal de revêtement auxiliaire.

Lorsque le métal de revêtement est le métal indiqué à la colonne 1 du tableau II, la concentration préférée, dans le bain activant et dans le bain d'attaque est celle indiquée à la colonne 2 du tableau II.

TABLEAU II

Métal de revêtement	Bain
	g/litre
Étain (à partir d'un stannate).....	10-70
Cuivre (à partir d'un cyanure)	10-100
Zinc (à partir d'un cyanure)	10-80
Cadmium (à partir d'un cyanure)	12-25
Nickel (à partir d'un pyrophosphate)	5-20
Argent (à partir d'un cyanure)	5-20

Il est préférable que la concentration du métal de revêtement dans le bain d'attaque soit comprise dans les mêmes limites que la concentration dans le bain activant. De façon plus préférable, les concentrations sont environ les mêmes.

C'est une caractéristique de la présente invention que le bain d'attaque contient un métal de revêtement auxiliaire pouvant être déposé à partir dudit

TABLEAU III

Métal de revêtement	Métal de revêtement auxiliaire
Étain.....	Cuivre
"	Zinc
"	Nickel
"	Cadmium
Cuivre.....	Zinc
"	Étain
"	Nickel
"	Argent
Zinc.....	Cuivre
"	Étain
"	Cadmium
"	Argent
Cadmium	Cuivre
"	Étain
"	Zinc
"	Argent
Plomb.....	Étain-cuivre
Nickel.....	Cuivre
"	Étain
"	Argent
Argent.....	Or
"	Cuivre
"	Nickel
"	Cadmium

bain simultanément audit métal de revêtement, de manière à former un revêtement sous forme d'alliage. Le métal de revêtement auxiliaire préféré est un métal formant un alliage, c'est-à-dire un métal qui forme un alliage avec le métal de revêtement. Typiquement, le métal de revêtement auxiliaire peut être tel qu'indiqué au tableau III.

(Voir tableau III, page précédente)

Lorsque le métal de base actif est de l'aluminium activé dans un bain contenant de l'étain, on peut faire passer l'aluminium dans le bain d'attaque après une immersion de 5 à 120 secondes. Un bain d'attaque typique, pour dépôt de bronze, peut contenir du cyanure de cuivre CuCN, du cyanure de potassium KCN, du stannate de potassium $K_2Sn(OH)_6$, de l'hydroxyde de potassium KOH et, de préférence, des additifs comprenant, par exemple, des sels de Seignette, des gluconates, des versénates, etc.

Il est préférable de décrire ces bains d'attaque pour dépôt de bronze en fonction de leur teneur (a) en cuprocyanure de potassium 2KCN.CuCN, (b) en cyanure de potassium KCN libre, (c) en stannate de potassium $K_2Sn(OH)_6$ et (d) en hydroxyde de potassium KOH. Un bain alcalin typique, pour dépôt de bronze, peut contenir les composés suivants :

Composant	Quantité	Quantité préférée
	g/litre	g/litre
$K_2Sn(OH)_6$	25-175	90
2KCN.CuCN.....	25-100	56
KCN libre.....	10- 30	20
KOH.....	0- 5	3
Additif : sels de Seignette	15- 25	20

Un bain d'attaque alcalin typique, pour dépôt d'étain-zinc, peut contenir du cyanure de zinc $Zn(CN)_2$, du cyanure de potassium KCN, du stannate de potassium $K_2Sn(OH)_6$ et de l'hydroxyde de potassium KOH. Typiquement, un tel bain peut avoir la composition suivante :

Composant	Quantité	Quantité préférée
	g/litre	g/litre
$K_2Sn(OH)_6$	25-175	90
$Zn(CN)_2$	5- 50	10
KCN.....	17,5-30	22,5
KOH.....	40- 60	52,5

Un bain d'attaque alcalin typique, pour dépôt de cadmium argent, peut contenir de l'oxyde de cadmium CdO, du cyanure d'argent AgCN, et du cyanure de sodium NaCN. Typiquement, un tel bain peut avoir la composition suivante :

Composant	Quantité	Quantité préférée
	g/litre	g/litre
AgCN.....	5- 20	12
CdO	12- 25	17
NaCN.....	45-100	60

Un bain d'attaque typique, pour dépôt d'étain-nickel, peut avoir la composition suivante :

Composant	Quantité	Quantité préférée
	g/litre	g/litre
$K_2Sn(OH)_6$	25-175	90
$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$	15- 75	36
$K_2P_2O_7$	200-500	400
NH_4OH (conc.).....	30- 60	45

Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, le métal, l'aluminium par exemple, peut avoir été plongé dans la solution activante, retiré de la solution et transféré dans le bain d'attaque.

Selon le mode de mise en œuvre préféré, le bain d'attaque contient une anode reliée à une source de courant. Il est préférable de placer le métal activé, l'aluminium par exemple, dans la solution d'attaque et de le rendre cathodique en reliant le métal au pôle négatif de ladite source de courant.

Le métal peut ensuite rester dans le bain pendant au moins 5 à 300 secondes, typiquement pendant 60 secondes, à une température de 20 à 65 °C, de 30 °C par exemple, la température dépendant du bain d'attaque particulier utilisé. Au cours de ce temps, la densité de courant cathodique peut tomber dans les limites indiquées dans le tableau suivant à titre d'illustration :

Bain	Densité du courant cathodique	Température	Temps
			s
Cuivre-étain	1 -15	20-65	5-300
Zinc-étain.....	1,5- 3	25-30	60-300
Cadmium-argent...	5 -10	25-30	60-300

Au cours de cette période, la cathode acquiert un dépôt adhérent d'alliage, par exemple d'alliage cuivre-étain, zinc étain, cadmium-argent, etc., au-dessus du métal de revêtement. La couche d'alliage déposée peut, telle que déposée, être utilisable de façon satisfaisante comme revêtement ou dépôt final, ou bien peut être utilisée comme base pour un autre dépôt. Le dépôt d'alliage est équivalent à tous égards au revêtement déposé sur d'autres métaux par des procédés industriels connus.

Le nouveau produit revêtu selon l'invention, comprenant un métal de base actif recouvert d'un métal de revêtement, peut être préparé par un procédé selon lequel on met le métal de base actif en contact avec un bain activant contenant un sel soluble d'un métal de revêtement qui est plus noble que l'édit métal de base, on maintient le métal de base et le bain en contact, ce qui a pour effet d'activer le métal de base, on retire dudit bain le métal de base portant une surface activée, on immerge le métal de base portant ladite surface activée dans un bain d'attaque contenant (a) le métal de revêtement en une concentration sensiblement identique à sa concentration dans l'édit bain activant et (b) un métal de revêtement auxiliaire, et on procède, à partir dudit bain d'attaque, au dépôt électrolytique sur ladite surface activée, d'un revêtement contenant l'édit métal de revêtement et l'édit métal de revêtement auxiliaire.

C'est une caractéristique de la présente invention que le produit de l'invention, résultant du processus remarquable de traitement d'immersion ou d'activation suivi par un dépôt électrolytique, peut être caractérisé par un revêtement qui est, de manière inattendue, particulièrement adhérent au métal de base. Le traitement d'immersion selon l'invention peut parfois fournir un revêtement ou dépôt visible résultant de l'immersion; ou bien, il peut ne pas apparaître de revêtement.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, le nouveau produit muni d'un revêtement, selon l'invention, comprenant un métal de base constitué par de l'aluminium sur lequel se trouve un métal de revêtement, peut être préparé par le procédé selon lequel on met l'édit métal de base constitué par de l'aluminium en contact avec un bain activant contenant un sel d'étain soluble, on maintient l'aluminium et l'édit bain en contact, ce qui a pour effet d'activer l'aluminium; on retire du bain l'aluminium portant une surface activée, on immerge l'édit aluminium portant ladite surface activée dans un bain d'attaque contenant (a) de l'étain en une concentration sensiblement identique à sa concentration dans le bain activant, et (b) un métal de revêtement auxiliaire; et on procède, à partir dudit bain d'attaque, au dépôt électrolytique d'un revêtement contenant de l'étain et l'édit métal de revêtement auxiliaire.

Le nouveau produit selon l'invention peut typiquement être de l'aluminium métallique qui a été activé par mise en contact avec un bain activant contenant un sel d'étain soluble (par exemple un stannate) et qui porte une surface constituée par un dépôt électrolytique d'étain et de métal auxiliaire de revêtement, de cuivre par exemple. Le nouveau produit selon l'invention peut typiquement être utilisé pour n'importe lequel des usages de l'aluminium. Il est caractérisé, de façon inattendue, par son aptitude à être soudé lorsque le dépôt qui le recouvre est par exemple un dépôt étain-cuivre. Par exemple, une pièce d'aluminium n° 1100 activée par immersion dans un bain d'étain, immersion suivie du dépôt électrolytique d'un revêtement d'étain-cuivre, est soudée à une pièce identique. Au cours d'un essai de résistance à la traction, la fracture se produit dans la soudure et non à l'une ou l'autre des interfaces revêtement-aluminium. Le nouveau produit selon l'invention peut aussi être utilisé de la manière dont on utilise les métaux plaqués selon les techniques antérieures. Selon le mode de mise en œuvre préféré de l'invention, l'aluminium portant le revêtement d'alliage peut encore recevoir un dépôt de n'importe quel métal y compris le chrome, le nickel, l'étain, le cuivre, etc.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention, toutes les valeurs de densité de courant désignant des densités de courant cathodique.

Exemple 1. — Dans cet exemple, un panneau standard en alliage d'aluminium n° 1100 est nettoyé, c'est-à-dire dégraissé à la vapeur, nettoyé dans un agent de nettoyage alcalin, rincé avec de l'eau, plongé dans l'acide nitrique à 20 % et rincé avec de l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est immergé dans une solution activante A contenant :

Solution A :

Composant	Quantité g/litre
Stannate de potassium.....	90
Hydroxyde de potassium.....	1
Sels de Seignette.....	20

On maintient le panneau dans cette solution pendant 30 secondes à 25 °C, on l'en retire, on le rince dans l'eau, puis on l'immerge dans un bain d'attaque pour dépôt de bronze contenant :

(Voir tableau, page suivante)

On maintient le panneau dans le bain d'attaque pendant 10 secondes, temps au cours duquel il se forme sur celui-ci un dépôt électrolytique de bronze,

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
2KCN.CuCN	56
Sel de Seignette	20
KCN	20
KOH	3

Composant	Quantité
	g/litre
2KCN.CuCN	60
KCN	10
KOH	3
Sels de Seignette	20

à 15 amp/dm², à 25 °C. On trouve que le dépôt de bronze ainsi obtenu est hautement adhérent.

Exemple 2. — Dans cet exemple, on nettoie un objet moulé de forme irrégulière, fait en alliage d'aluminium 360, en le dégraissant à la vapeur, en l'immergeant dans un agent de nettoyage alcalin, et en le rinçant dans l'eau comme indiqué à l'exemple 1.

On le plonge ensuite dans une solution contenant 25 % d'acide nitrique et 25 % d'acide fluorhydrique, puis on le rince avec de l'eau. La pièce ainsi nettoyée est ensuite immergée pendant 30 secondes dans une solution activante à 32 °C contenant 90 g/litre de stannate de potassium, 1 g/litre d'hydroxyde de potassium et 20 g/litre de gluconate de sodium.

On transfère ensuite la pièce dans un bain d'attaque pour dépôt de bronze contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
2KCN.CuCN	56
KCN	20
KOH	3
Gluconate de Na	20

dans lequel on maintient la pièce pendant 3 minutes à 1,5 amp/dm² et à 25 °C. On trouve que la pièce d'aluminium est recouverte par un dépôt de bronze adhérent.

Ensuite, on procède à un dépôt électrolytique sur la pièce, dans des gains industriels standards, de manière à obtenir un dépôt de cuivre de 17,5 microns, suivi d'un dépôt de chrome de 50 microns. La pièce d'aluminium recouverte de chrome, ainsi obtenue, est satisfaisante à tous égards.

Exemple 3. — Dans cet exemple, une pièce de zinc coulée en coquille est dégraissée à la vapeur, nettoyée dans un agent de nettoyage alcalin, rincée dans l'eau, plongée dans H₂SO₄ à 2 % et rincée avec de l'eau. La pièce coulée ainsi nettoyée est immergée dans une solution activante contenant :

On y maintient la pièce moulée pendant 15 secondes à 32 °C, on l'en retire, puis on l'immerge dans un bain d'attaque pour dépôt de bronze contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
2KCN.CuCN	56
KCN	20
KOH	3
Sels de Seignette	20

On maintient la pièce dans le bain d'attaque à 32 °C pendant 3 minutes à 3 amp/dm². Le dépôt de bronze ainsi obtenu présente un excellent aspect et une excellente adhérence.

Exemple 4. — Dans cet exemple, un panneau en aluminium n° 1100 est nettoyé par dégraissage à la vapeur d'eau, est nettoyé dans un agent de nettoyage alcalin, rincé dans l'eau, rincé dans HNO₃ à 20 %, et rincé dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est ensuite immergé dans une solution contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
ZnO	20
NaCN	15
Gluconate de sodium	20

Le panneau reste dans cette solution pendant 30 secondes à 32 °C puis est transféré dans une solution d'attaque contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
CuCN	30
Zn(CN) ₂	11
NaCN	45
Na ₂ CO ₃	30

Le panneau reste dans ce bain d'attaque à 32 °C pendant 3 minutes à 2,0 amp/dm². Le revêtement ainsi obtenu a un bon aspect et une bonne adhérence.

Exemple 5. — Dans cet exemple, un panneau de magnésium est nettoyé par trempage dans un appareil de dégraissage à la vapeur et immersion dans un agent de nettoyage constitué par :

Composant	Quantité
	g/litre
Na ₃ PO ₄	60
NaOH.....	30

pendant 3 minutes à 88 °C; il est ensuite rincé dans l'eau, rincé dans HNO₃ à 10 % et rincé dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est immergé dans une solution contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
ZnO.....	20
KCN.....	20
Gluconate de sodium.....	20

Le panneau reste dans cette solution pendant 30 secondes, puis est transféré dans une solution d'attaque contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
CuCN.....	30
Zn(CN) ₂	11
NaCN.....	45
Na ₂ CO ₃	30

Le panneau reste dans cette solution à 32 °C pendant 3 minutes à 2,0 amp/dm². Le revêtement ainsi obtenu a un bon aspect et une bonne adhérence.

Exemple 6. — Un panneau d'étain est nettoyé par dégraissage à la vapeur, nettoyé dans un agent de nettoyage alcalin, rincé avec H₂O, rincé dans H₂SO₄ à 2 % et rincé avec H₂O. Le panneau ainsi nettoyé est immergé dans une solution ayant la composition suivante :

Composant	Quantité
	g/litre
2KCN.CuCN.....	60
KCN.....	10
KOH.....	3

pendant 15 secondes à 32 °C. Le panneau activé est ensuite transféré dans une solution d'attaque ayant la composition suivante :

Composant	Quantité
	g/litre
CuCN	30
Zn(CN) ₂	11
NaCN	45
Na ₂ CO ₃	30

Ce panneau est soumis à un dépôt pendant 3 minutes, à 32 °C et à 2,0 amp/dm². On obtient un bon dépôt de laiton ayant une excellente adhérence.

Exemple 7. — Un palier, fait en acier recouvert sur une de ses faces par une couche d'aluminium, est nettoyé par dégraissage à la vapeur, nettoyage alcalin, rinçage dans H₂O, rinçage dans HF à 10 % et rinçage dans H₂O. Le palier ainsi nettoyé est ensuite plongé à 32 °C pendant 30 secondes dans une solution ayant la composition suivante :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
KOH	1

Le palier est ensuite transféré dans un bain d'attaque pour dépôt de bronze contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	125
2KCN.CuCN	32
KCN	25
KOH	3

Il subit un dépôt électrolytique à 55 °C pendant 2 minutes à 2,0 amp/dm². On obtient un bon aspect et une bonne adhérence, et il n'apparaît pas de cloquage dans la zone de contact aluminium acier.

Exemple 8. — Dans cet exemple une pièce de zinc coulée en coquille est nettoyée dans la vapeur dégraissante et dans l'agent de nettoyage alcalin, plongée dans H₂SO₄ à 2 % et rincée dans l'eau. La pièce coulée en coquille, ainsi nettoyée, est ensuite placée dans une solution contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
PbCO ₃	40
Acide gluconique.....	20

La pièce est immergée dans cette solution pendant 15 secondes, à 32 °C.

La pièce en est retirée, et est immergée dans une solution d'attaque contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	77
2KCN.CuCN.....	46
KCN.....	17
PbCO ₃	6
KOH.....	3

La pièce est munie d'un revêtement, dans cette solution, à 32 °C pendant 3 minutes et à 3,0 amp/dm². On obtient un revêtement ayant un bon aspect et adhérant bien.

Exemple 9. — Dans cet exemple, un panneau de magnésium est nettoyé par trempage dans une vapeur dégraissante, immersion dans un agent de nettoyage constitué par 60 g/litre de Na₃PO₄, et 30 g/litre de NaOH, pendant 3 minutes à 88 °C, rinçage dans l'eau, rinçage dans HNO₃ à 10 % puis dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est ensuite immergé pendant 30 secondes à 32 °C dans une solution contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
KOH.....	2
Gluconate de sodium.....	20

Le panneau est ensuite transféré dans une solution d'attaque contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
2KCN.CuCN.....	56
KCN.....	20
KOH.....	3
Gluconate de sodium	20

pendant 3 minutes, à 3,0 amp/dm² et à 32 °C. On obtient un dépôt de bronze ayant une bonne adhérence.

Exemple 10. — Dans cet exemple, un panneau de molybdène est nettoyé par dégraissage à la vapeur, immersion de une minute dans l'acide chlorhydrique à 40 % en volume, et rinçage à l'eau. Il est ensuite immergé dans une solution contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
SnCl ₂	50
NH ₄ Cl.....	128
NH ₄ HF ₂	56
NH ₄ OH pour donner un pH de	2,3

pendant 60 secondes à 65 °C. Le panneau est ensuite retiré de la solution d'immersion, et placé dans une solution d'attaque contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
SnCl ₂	50
NiCl ₂ .6H ₂ O.....	300
NH ₄ HF ₂	56
NH ₄ OH pour donner un pH de	2,3

pendant 3 minutes, à 3,0 amp/dm² et à 65 °C. On obtient un dépôt de SnNi ayant un bon aspect uniforme et une bonne adhérence.

Exemple 11. — Dans cet exemple, un panneau de plomb est nettoyé par dégraissage à la vapeur, immersion dans un agent de nettoyage alcalin, rinçage dans l'eau, rinçage dans HBF₄ à 2 % et rinçage dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est ensuite immergé dans une solution à 32 °C contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
AgCN	12,4
KCN.....	20
K ₂ CO ₃	10
NH ₄ OH (conc.).....	2 ml/litre

Le panneau est ensuite transféré dans une solution d'attaque contenant :

Composant	Quantité
	g/litre
AgCN	12,4
CdO	16,5
KCN	40
K ₂ CO ₃	10
NH ₄ OH (conc.)	2 ml/litre

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	75
KOH	2
Sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétracétique.	1

à 32 °C, pendant 3 minutes, à 1,0 amp/dm². On obtient un dépôt ayant un bon aspect uniforme et une bonne adhérence.

Exemple 12. — Dans cet exemple, un panneau d'aluminium en alliage n° 1100 est nettoyé par dégraissage à la vapeur, trempage dans un agent de nettoyage alcalin, rinçage dans l'eau, trempage dans HNO₃ à 20 %, et rinçage dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est ensuite immergé dans une solution constituée par :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
KOH	2

à 32 °C pendant 30 secondes.

Le panneau est ensuite transféré dans une solution d'attaque, à 32 °C pendant 2 minutes à 3,0 amp/dm², et constitué par :

Composant	Quantité
	g/litre
Ni ₃ (PO ₄) ₂	36
K ₂ Sn(OH) ₆	90
K ₄ P ₂ O ₇	200
NH ₄ OH (28 %)	50 ml/litre

On obtient un dépôt uniforme ayant une bonne adhérence.

Exemple 13. — Dans cet exemple, un panneau d'aluminium en alliage n° 2024 est nettoyé par dégraissage à la vapeur, trempage dans un agent de nettoyage alcalin, rinçage dans l'eau, trempage dans un bain de rinçage acide constitué par 3 parties de HNO₃ (70 % d'acide) et 1 partie de HF (48 % d'acide), et rinçage dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est ensuite immergé à 32 °C, pendant 30 secondes, dans une solution constituée par :

Le panneau est ensuite transféré dans une solution d'attaque à 32 °C, pendant 2 minutes à 3,0 amp/dm², ladite solution étant constituée par :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	75
2KCN.CuCN	56
KCN	20
KOH	3
Sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétracétique.	1

On obtient un dépôt de bronze uniforme qui a une bonne adhérence et un bon aspect.

Exemple 14. — Dans cet exemple, un panneau d'aluminium en alliage n° 5052 est nettoyé par dégraissage à la vapeur, trempage dans un agent de nettoyage alcalin, rinçage dans l'eau, trempage dans un bain de rinçage acide constitué par 3 parties de HNO₃ (70 % d'acide) et 1 partie de HF (48 % d'acide), et rinçage dans l'eau. Le panneau ainsi nettoyé est ensuite immergé à 32 °C, pendant 15 secondes, dans une solution constituée par :

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
KOH	1
Sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétracétique.	1

Le panneau est ensuite transféré dans une solution d'attaque, à 32 °C, pendant 2 minutes et à 3 amp/dm², ladite solution étant constituée par :

(Voir tableau, page suivante)

On obtient un dépôt de bronze uniforme ayant une bonne adhérence.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux

Composant	Quantité
	g/litre
K ₂ Sn(OH) ₆	90
2KCN.CuCN.....	56
KCN.....	20
KOH.....	3
Sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétacétique.	1

modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

RÉSUMÉ

L'invention a principalement pour objets :

I. Un procédé pour déposer un métal de revêtement sur la surface d'un métal de base actif, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1° On met ledit métal de base actif en contact avec un bain activant contenant un sel soluble d'un métal de revêtement qui est plus noble que ledit métal de base, on maintient le métal de base et le bain en contact, ce qui a pour effet d'activer le métal de base, on retire dudit bain le métal de base portant une surface activée on immerge le métal de base portant ladite surface activée dans un bain d'attaque contenant (a) le métal de revêtement en une concentration à peu près identique à sa concentration dans ledit bain activant et (b) un métal de revêtement auxiliaire : et, à partir dudit bain d'attaque, on dépose par électrolyse, sur ladite surface activée, un revêtement contenant ledit métal de revêtement et ledit métal de revêtement auxiliaire;

2° Ledit métal de base actif contient de l'aluminium;

3° Le métal de base actif contient de l'aluminium et le métal de revêtement est l'étain, le cuivre, le zinc ou le nickel;

4° Le métal de base actif contient du magnésium;

5° Le métal de base actif contient du magnésium et le métal de revêtement est l'étain, le cuivre, le zinc ou le cadmium;

6° Ledit métal de revêtement est l'étain;

7° Ledit métal de revêtement est de l'étain présent en une quantité de 10 à 70 g/litre, calculée en ion stannate Sn(OH)₆⁻;

8° Ledit métal de revêtement est l'étain et ledit métal de revêtement auxiliaire est le cuivre, le zinc, le nickel ou le cadmium;

9° Selon le mode de mise en œuvre, on procède au dépôt sur un métal de base constitué par de l'aluminium en mettant l'aluminium en contact avec un bain activant contenant un sel d'étain soluble, en maintenant l'aluminium et ledit bain en contact, ce qui a pour effet d'activer l'aluminium, en retirant dudit bain l'aluminium portant une surface activée, en immergeant l'aluminium portant ladite surface activée dans un bain d'attaque contenant (a) de l'étain en une concentration sensiblement identique à sa concentration dans ledit bain activant et (b) un métal de revêtement auxiliaire; et, à partir dudit bain d'attaque, en procédant au dépôt électrolytique d'un revêtement contenant de l'étain et ledit métal de revêtement auxiliaire;

10° L'étain est présent, dans le bain activant et le bain d'attaque sous la forme d'ions stannate, Sn(OH)₆⁻;

11° L'étain est présent en une quantité de 10 à 70 g/litre;

12° Le métal de base est l'aluminium et ledit métal de revêtement auxiliaire est le cuivre;

13° Le cuivre servant de métal de revêtement auxiliaire est présent en une quantité de 10 à 100 g/litre;

14° Le métal de base est l'aluminium, le bain activant contient un stannate soluble, le bain d'attaque contient (a) un stannate soluble en une concentration sensiblement identique à la concentration dans ledit bain activant et (b) du cuivre; et, on obtient, à partir du bain d'attaque, un dépôt électrolytique d'un revêtement contenant de l'étain et du cuivre;

15° Le métal de base est l'aluminium; le bain activant contient un stannate soluble, le bain d'attaque contient (a) un stannate soluble en une concentration sensiblement identique à la concentration dans ledit bain activant et (b) du cuivre; et, à partir dudit bain d'attaque, on procède au dépôt électrolytique d'un revêtement contenant de l'étain et du cuivre, à une densité de courant cathodique de 1 à 15 amp/dm², à une température de 20 à 65 °C et pendant un temps de 5 à 300 secondes.

II. Un nouveau produit industriel remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1° Il est obtenu par le procédé défini sous I;

2° Il comporte, en plus, sur le revêtement, un dépôt de chrome, de nickel, d'étain ou de cuivre obtenu par voie électrolytique.

Société dite : M & T CHEMICALS INC.

Par procuration :

Cabinet LAVOIX